

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
A 6 1 K 7/11		A 6 1 K 7/11	4 C 0 8 3
7/06		7/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2000-567177(P2000-567177)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月16日 (1999.8.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年4月24日 (2000.4.24)
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 9 / 0 1 9 9 3
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 1 2 0 5 6
 (87) 国際公開日 平成12年3月9日 (2000.3.9)
 (31) 優先権主張番号 9 8 / 1 0 7 8 1
 (32) 優先日 平成10年8月27日 (1998.8.27)
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 ロレアル
 L O R E A L
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
 (72) 発明者 ジャン-ミシェル・ステュラ
 フランス・F-92100・ボローニュー・ピラ
 ンコール・リュ・ドゥ・ブルヴ・57
 (72) 発明者 ジャン-リュック・ブレメンソン
 フランス・F-75019・パリ・リュ・ド
 ャ・フランドル・93
 (74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア単位を含む重縮合物及びポリオールを含む
 髪用組成物

(57) 【要約】

【課題】 ヘアスタイルの固定及び／または維持のため
 のものであって、さらに優れた化粧品特性を有する髪用
 組成物を提供する。

【解決手段】 所定のシリコーンを、ポリウレタン及び
 ／またはポリウレア単位を含む少なくとも一の重縮合物
 と組み合わせて用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化粧品として許容される媒体中に、組成物全重量に対する重量割合で、少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア鎖を含む重縮合物を0.1から20%含み、少なくとも一のカルボキシル基またはその塩の一つまたはこれらの混合物を含む部分的または完全に中和された少なくとも一のシリコン0.01から20%をさらに含むことを特徴とする髪用組成物。

【請求項2】 重縮合物が、

- (1) 一分子毎に二以上の活性水素原子を含む少なくとも一の化合物；
- (2) 酸基またはその塩を含む少なくとも一のジオールまたはジオールの混合物；
- (3) 少なくとも一のジ-またはポリイソシアナート；

から得られるブロックの配列によって形成されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 化合物(1)が、ジオール、ジアミン、ポリエステル(polysterols)及びポリエーテロール(polyetherols)、あるいはこれらの混合物を含む群より選択されることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

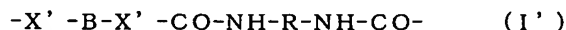
【請求項4】 化合物(2)が、2,2-ヒドロキシメチルカルボン酸であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 化合物(3)が、ヘキサメチレン=ジイソシアナート、イソホロン=ジイソシアナート、トルイレン=ジイソシアナート、ジフェニルメタン=4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン=4,4'-ジイソシアナート、メチレンビス(p-フェニル)ジイソシアナート、メチレンビス(4-シクロヘキシル=イソシアナート)、イソホロン=ジイソシアナート、トルエン=ジイソシアナート、1,5-ナフタレン=ジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタン=ジイソシアナート、2,2'=ジメチル-4,4'-ジフェニルメタン=ジイソシアナート、1,3-フェニレン=ジイソシアナート、1,4-フェニレン=ジイソシアナート、2,4-及び2,6-トルエン=ジイソシアナートの混合物、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン、2,4-ジブromo-1,5-ジイソシアナートナフタレン、ブタン=1,4-ジイソシアナート、1,

6-ヘキサン=ジイソシアナート及び1, 4-シクロヘキサン=ジイソシアナートを
含む群より選択されることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項6】 重縮合物が、シリコーン骨格を有し、ケイ素原子にグラフト化してなる炭化水素ベースの鎖を任意に含むポリシロキサン、ポリアルキルシロキサンまたはポリアリールシロキサン、特にポリエチルシロキサン、ポリメチルシロキサン及びポリフェニルシロキサンを含む群から選択される少なくとも一つの付加的化合物から形成されることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項7】 重縮合物のポリウレタン及び／またはポリウレア鎖が、下記の一般式I'：



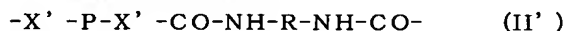
に相当する反復塩基単位を有し、

- ・ X' が、O及び／またはNHを表し、
- ・ Bが、二価の炭化水素ベースの基を表し、この基は置換または無置換のものであり、
- ・ Rが、芳香族タイプのアルキレン基、C₁からC₂₀の脂肪族基またはC₁からC₂₀の脂環族基から選択される二価の基であって、これらの基は置換又は無置換のものであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 Bが、C₁からC₃₀の二価の炭化水素ベースの基であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 R基が、ヘキサメチレン、4, 4'-ビフェニレンメタン、2, 4-及び／または2, 6-トリレン、1, 5-ナフタレン、p-フェニレン及びメチレン-4, 4-ビス-シクロヘキシル基及びイソホロンから誘導される二価の基を含む群より選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項10】 重縮合物が、一般式II'：



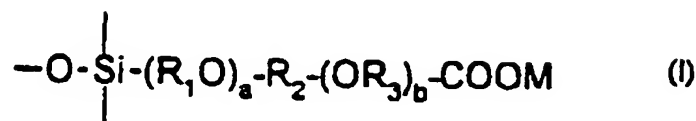
に相当する反復塩基単位を有し、

- ・ Pが、ポリシロキサンセグメントであり、
- ・ X' が、O及び／またはNHを表し、
- ・ Rが、芳香族タイプのアルキレン基、C₁からC₂₀の脂肪族基及びC₁からC₂₀

の脂環族基から選択される二価の基であって、これらの基は置換又は無置換のものであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 シリコーンが、式I：

【化1】

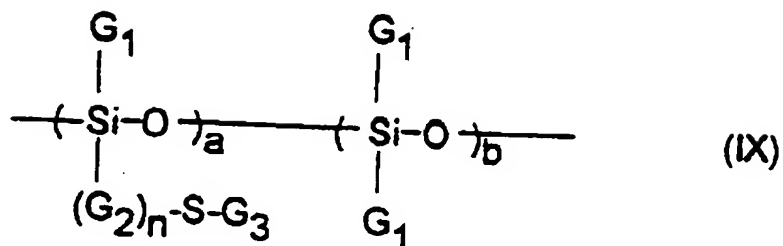


[式中、

- ・ R_1 及び R_3 が、個別に2から20の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキレン基を示し、
- ・ R_2 が炭素原子1から50を有し、任意に水酸基を含む直鎖または分枝状のアルキレン基を示し、
- ・ a は0または1を表し、
- ・ b は0から200の数であり、
- ・ M は水素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、 NH_4 及び第四級アンモニウム基、例えば、特にモノ-、ジ-、トリ-またはテトラ (C_1-C_4 アルキル) アンモニウム基を含む群より選択される]に相当する少なくとも一の単位を含むオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

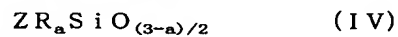
【請求項12】 シリコーンが、式 ($\equiv Si-O-$) $_n$ に相当する主鎖によって形成され、この鎖上、鎖内、並びに、任意にその少なくとも一の末端で、少なくとも一のカルボキシル基を含む少なくとも一の炭化水素ベースの基によりグラフト化されて成ることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】 シリコンが、下記の単位 IX :
【化 2】



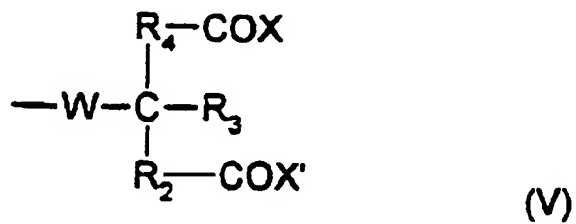
[式中、 G_1 は水素または $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ アルキル基あるいはまたフェニル基を表し； G_2 は $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ アルキレン基を表し； G_3 はエチレン不飽和を含む少なくとも一のアニオン性モノマーの（単独）重合により生じるアニオン性ポリマー残基を表し； n は0または1； a は1から50の整数；及び b は10から350の整数である]を含むことを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項 14】 シリコンが式 IV :



[式中、 Z が下記の式 V :

【化 3】



[式中、

・ W 、 R_2 及び R_4 は、同一でも相違してもよく、共有結合及び水酸基を担持可能

な1から6の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキレン基から選択され、

- ・ R_3 は水素原子、直鎖又は分枝状の C_1-C_6 アルキル基を示し、

- ・ X 及び X' は、同一でも相違してもよく、OM、 NR_5R_6 及び OR_7 より選択され、

- ・ M は水素原子、アルカリ金属（例えば Na^+ 、 K^+ ）、 NH_4^+ を示し、該アンモニウム基が、リジン、アルギニン、サルコシン、オルニチンまたはシトルリン等の塩基性アミノ酸、及びモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グルカミン、 N -メチルグルカミン及び3-アミノ-1, 2-プロパンジオール等のアミノアルコールを含む群より選択される残基を含み、

- ・ R_5 及び R_6 は同一でも相違してもよく、水素原子及び直鎖または分枝状の C_1-C_6 アルキルを含む群より選択され、あるいはまた R_5 及び R_6 が共に5または6員の複素環、例えばモルホリンを形成可能であり、

- ・ R_7 は直鎖又は分枝状の C_1-C_{30} アルキル基から選択され、

- ・ X 及び X' の基の少なくとも一がOMを示し、式IVの R 基が同一でも相違してもよく、 C_1 から C_{10} のアルキル基、 C_1 から C_{10} のフルオロアルキル基及び C_6 から C_{12} のアリール基を含む群より選択され； a が0、1または2の整数である}に相当する]の少なくとも一の単位を含むことを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】 シリコンまたはシリコン混合物の相対重量割合が、0.01から10%、更に望ましくは、0.05から5%であることを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】 少なくとも一のポリウレタン及び/またはポリウレア鎖を含む重縮合物を、相対重量割合で1から15%、更に望ましくは2から8%含むことを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項17】 ポンプディスペンサーまたはエアロゾル装置を通して移送されることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】 (i) 相対重量濃度で7.5から70%、好ましくは10から50%、さらに望ましくは10から25%の有機溶媒、及び

(ii) 相対重量濃度で15から85%、好ましくは25から60%、さらに望ま

しくは30から55%の推進ガスを、さらに含むことを特徴とする請求項17に記載の組成物。

【請求項19】 脂肪物質、増粘剤、柔軟剤、起泡防止剤、保湿剤、制汗剤、塩基性化剤、染料、顔料、香料、保存料、界面活性剤、炭化水素ベースのポリマー、揮発性又は不揮発性のシリコーン、特にアニオン性シリコーン、ポリオール、タンパク質及びビタミンを含む群より選択される従来の化粧品補助剤を更に含むことを特徴とする請求項1から18のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項20】 該組成物が、非イオン性、カチオン性、アニオン性及び両性の固定化ポリマーを含む群より選択される少なくとも一の付加的固定化ポリマーを更に含有することを特徴とする請求項1から19のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項21】 適当な容器中に、請求項1から20のいずれか一項に記載のエアロゾル組成物を収容してなる、容器並びに該組成物を分配する手段からなるエアロゾル装置。

【請求項22】 請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物の使用を含むことを特徴とする整髪及びヘアスタイルの維持のための方法。

【請求項23】 整髪及びヘアスタイルの維持のための製品の製造のための、請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化粧品として許容される媒体中に少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア単位を含む重縮合物及び少なくとも一のカルボキシル基を含むシリコーンを含む髪用組成物に関する。本発明はまた、これらの組成物の使用を含む整髪及びヘアスタイルの維持のための方法、並びに整髪及びヘアスタイルの維持を目的とする髪用製品の製造のためのその使用にも係る。

【0002】

【従来の技術】

ヘアスタイルの固定は、既に与えられた形状を維持することまたは整髪と同時に髪を固定することからなるスタイリングの重要な要素である。

【0003】

化粧品市場で最も一般的な整髪及び／またはヘアスタイルの維持のための髪用製品は、主として溶液、通常はアルコール性または水性の溶液からなり、更に一以上の物質、一般的に固定物質としても既知のポリマー樹脂であって、毛髪間に接着点を形成する機能を有するものを、多様な化粧品補助剤との混合物として含むスプレー組成物である。この溶液は、例えば、推進ガスを用いて加圧下とした好適なエアロゾル容器中に実装可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ヘアスタイルの固定及び／または維持を目的とする組成物は、時に髪的美容特性を損なう作用なる欠点を有する。したがって、髪は粗くなり、自然な柔らかさを失うことになる。よって、ヘアスタイルを固定及び／または維持すると同時に優れた化粧品特性を供するスタイリング組成物が求められている。

【0005】

独国特許公報19540326号には、エアロゾル装置から分配されるスタイリング組成物が開示されており、これは水性-アルコール性媒体中に、固定用ポリマーとしてのポリウレタン単位を含むポリマー、及び推進剤を含有する。これ

らの組成物は、ヘアスタイルの固定に関しては既に十分なものであるが、特に髪に与える美容効果に関しては改善可能である。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

全ての予想に反して、出願人は、驚くべきことに、また、予期せぬことに、所定のシリコーンを、ポリウレタン及び／またはポリウレア鎖を含む少なくとも一の重縮合物と組み合わせることにより、上記の要求が満たされることを見出した。

【0007】

本発明の主題は、化粧品として許容される媒体中に、組成物全重量に対する割合で、少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア鎖を含む重縮合物を0.1から20%含み、さらに少なくとも一のカルボキシル基またはその塩の一つまたはこれらの混合物を含む部分的または完全に中和された少なくとも一のシリコーン0.01から20%を含むことを特徴とする髪用組成物である。

【0008】

本発明の別の主題は、この組成物の使用を含む整髪またはヘアスタイルの維持のための方法に関する。

【0009】

本発明の更に別の主題は、ヘアスタイルの維持または整髪を目的とする髪用組成物の製造のためのこの組成物の使用に関する。

【0010】

本発明が特に目的とする、少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア鎖を含む重縮合物は、出願人の所有である欧州特許公報0,751,162号、同0,637,600号、仏国特許公報2,743,297号及び欧州特許公報0,648,485号、並びにBASF社の欧州特許公報0,656,021号または国際特許出願公報94/03510号及びNational Starch社の欧州特許公報0,619,111号に記載されている。

【0011】

本発明に使用される重縮合物は、特に有機または無機の塩基によって中和した

後に化粧品として許容される媒体に可溶であり、あるいはまたこの媒体中の分散物を形成可能である。この場合は、該分散物は界面活性剤を少なくとも0.05%含有可能であり、これによって重縮合物は分散物を形成し、分散物中に維持される。

【0012】

本発明によれば、前記分散物にはあらゆるタイプの界面活性剤、ただし好ましくは非イオン性界面活性剤が使用可能である。分散物中の重縮合物粒子の平均径は、好ましくは0.1から1ミクロンである。

【0013】

例としては、重縮合物は、ブロックの配列によって形成され、この配列は特に

- (1) 一分子毎に二以上の活性水素原子を含む少なくとも一の化合物；
 - (2) 酸基またはその塩を含む少なくとも一のジオールまたはジオールの混合物；
 - (3) 少なくとも一のジ-またはポリイソシアナート；
- を用いて得られる。

【0014】

望ましくは、化合物(1)はジオール、ジアミン、ポリエステロール及びポリエーテロール、またはこれらの混合物から選択される。

【0015】

好ましい化合物(1)は、直鎖状のポリエチレン及びポリプロピレングリコール、特に、触媒として水酸化ナトリウムの存在下、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの水またはジエチレンまたはジプロピレングリコールとの反応によって得られるものである。これらのポリグリコールは、一般的に約600から20,000の分子量を有する。

【0016】

他の好ましい有機化合物は、メルカプト、アミノ、カルボキシルまたはヒドロキシル基を有するものである。これらの中で、特にポリヒドロキシ化合物、例えばポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリアセタールジオール、ポ

リアミドジオール、ポリエステルポリアミドジオール、ポリ（アルキレンエーテル）ジオール、ポリチオエーテルジオール及びポリカーボナートジオールを挙げることができる。

【0017】

好ましいポリエーテルジオールは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはテトラヒドロフランの重縮合生成物、その共重合または縮合生成物であって、グラフト化またはブロック状のもの、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合物の混合物、及び高温でのオレフィンのアルキレンオキシド縮合物との重合の生成物である。好適なポリエーテルは、例えば、アルキレンオキシドと多価アルコール、例えばエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール及び1，4-ブタンジオールとの縮合によって調製される。

【0018】

ポリエステルジオール、ポリエステルアミド及びポリアミドジオールは、好ましくは飽和のものであり、例えば、飽和または不飽和のポリカルボン酸と多価アルコール、ジアミンまたはポリアミンとの反応によって得られる。例えば、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、テレフタル酸及びマレイン酸が、これらの化合物の調製に使用可能である。

【0019】

ポリエステルの調製に好適な多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及びヘキサンジオールが含まれる。アミノアルコール、例えばエタノールアミンもまた使用可能である。ポリエステルアミドの調製に好適なジアミンは、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンである。

【0020】

好適なポリアセタールは、例えば、1，4-ブタンジオールまたはヘキサンジオールとホルムアルデヒドとから調製可能である。好適なポリチオエーテルは、例えば、チオグリコール単独または他のグリコール、例えばエチレングリコール、1，2-プロピレングリコールまたは他のポリヒドロキシル化合物との縮合反応によって調製可能である。既に尿素またはウレタン基を含むポリヒドロキシ

ル化合物、更に変性されていても良い天然のポリオール、例えばヒマシ油及び炭水化物もまた使用可能である。

【0021】

更に好ましくは、(1) 群の化合物は、ポリエステルール、特に少なくとも一の(ジ) ポリオール(1 a) と少なくとも一の酸(1 b) との反応によって生成されるポリエステルジオールである。(ジ) ポリオール(1 a) は、特にネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び(ジ) ポリエチレングリコールを含む群から選択される。酸(1 b) は、特に、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸及び(ポリ) 乳酸を含む群より選択される。

【0022】

ヒドロキシカルボン酸、例えばジメチロールプロパン酸(DMPA) または2, 2-ヒドロキシメチルカルボン酸が、特に化合物(2) として使用可能である。一般的に、化合物(2) はカップリングブロックとして有用である。好ましい化合物(2) は、少なくとも一のポリ(α-ヒドロキシジオールカルボン) 酸を含むものである。

【0023】

本発明において特に好ましい化合物(2) は、2, 2-ジ(ヒドロキシメチル) 酢酸、2, 2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸、2, 2-ジヒドロキシメチル酪酸及び2, 2-ジヒドロキシメチルペンタン酸を含む群から選択されるものである。

【0024】

ジ-またはポリイソシアナート(3) は、特にヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、トリレン=ジイソシアナート、ジフェニルメタン=4, 4'-ジイソシアナート(DPMD) 及びジシクロヘキシルメタン=4, 4'-ジイソシアナート(DCMD)、メチレンビス(p-フェニル) ジイソシアナート、メチレンビス(4-シクロヘキシル=イソシアナート)、イソホロン=ジイソシアナート、トリエン=ジイソシアナート、1, 5-ナフタ

レン=ジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタン=ジイソシアナート、2, 2'=ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタン=ジイソシアナート、1, 3-フェニレン=ジイソシアナート、1, 4-フェニレン=ジイソシアナート、2, 4-及び2, 6-トルエン=ジイソシアナートの混合物、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジイソシアナートジフェニルメタン、2, 4-ジブromo-1, 5-ジイソシアナートナフタレン、ブタン=1, 4-ジイソシアナート、1, 6-ヘキサン=ジイソシアナート及び1, 4-シクロヘキサン=ジイソシアナートを含む群より選択可能である。

【0025】

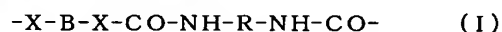
重縮合物は、一般的に重縮合物の鎖を拡張する役目を果たす付加的化合物(4)を使用して形成可能である。これらの化合物(4)は、特に、飽和または不飽和のグリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールまたはトリエチレングリコール、アミノアルコール、例えばエタノールアミン、プロパノールアミンまたはブタノールアミン、複素環、芳香族、脂環族及び脂肪族第一級アミン、ジアミン、カルボン酸、例えば脂肪族、芳香族または複素環カルボン酸、例えばシュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸またはテレフタル酸、及びアミノカルボン酸を含む群より選択可能である。好ましい化合物(4)は、脂肪族ジオールである。

【0026】

本発明の重縮合物は、シリコーン骨格を有する付加的化合物(5)、例えばケイ素原子にグラフト化してなる炭化水素ベースの鎖を任意に含むポリシロキサン、ポリアルキルシロキサンまたはポリアリールシロキサン、特にポリエチルシロキサン、ポリメチルシロキサン及びポリフェニルシロキサンから形成可能である。

【0027】

本発明による組成物の望ましい態様によれば、ポリマーのポリウレタン及び／またはポリウレア鎖は、下記の一般式I:



に相当する反復塩基単位を有し、

・X' が、O及び／またはNHを表し、

- ・ B が、二価の炭化水素ベースの基を表し、この基は置換または無置換のものであり、
- ・ R が、芳香族タイプのアルキレン基、 C_1 から C_{20} の脂肪族基または C_1 から C_{20} の脂環族基から選択される二価の基であって、これらの基は置換又は無置換のものである。

【0028】

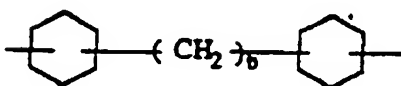
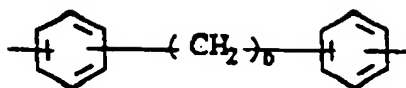
好ましくは、B 基は C_1 から C_{30} 基であって、一以上のカルボキシル官能基及び／または一以上のスルホン官能基を含み、前記カルボキシル及び／またはスルホン官能基は、遊離の形態あるいは無機または有機の塩基によって部分的または完全に中和されている。

【0029】

R 基は、下記の式に相当する基から選択され、b が 0 から 3 の整数、及び c が 1 から 20、好ましくは 2 から 12 の整数であることが望ましい。

【0030】

【化4】

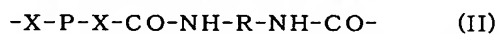


【0031】

特に、R基は、ヘキサメチレン、4, 4'-ビフェニレンメタン、2, 4-及び/または2, 6-トリレン、1, 5-ナフタレン、p-フェニレン及びメチレン-4, 4-ビス-シクロヘキシル基及びイソホロンから誘導される二価の基から選択される。

【0032】

少なくとも一のポリウレタン及び/またはポリウレア鎖を含む本発明に用いられる重縮合物は、反復塩基単位が、例えば下記の一般式II:



に相当する少なくとも一のポリシロキサン酸を更に含むことが望ましい。

式中、

- ・ Pが、ポリシロキサンセグメントであり、
- ・ Xが、O及び/またはNHを表し、
- ・ Rが、芳香族タイプのアルキレン基、 C_1 から C_{20} の脂肪族基及び C_1 から C_{20} の脂環族基から選択される二価の基であって、これらの基は置換又は無置換のも

のである。

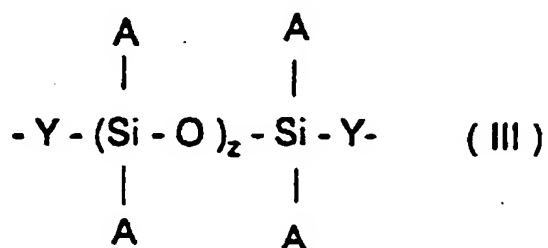
【0033】

望ましくは、ポリシロキサンセグメントPは下記の一般式IIIに相当し、式中

- ・ A基は、同一又は相違し、一方ではエチレン不飽和を含まない、または本質的に含まないC₁からC₂₀の一価の炭化水素ベースの基及び他方では芳香族基から選択され、
- ・ Yは二価の炭化水素ベースの基を表し、
- ・ zはポリシロキサンセグメントの平均分子量が300から10,000となるように選択される整数を表す。

【0034】

【化5】



【0035】

一般的に、二価の基Yは、式-(CH₂)_a-のアルキレン基であって、式中aが1から10の整数を表すものから選択可能である。

【0036】

A基は、アルキル基、特に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル及びオクタデシル基、シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基、アリール基、特にフェニル及びナフチル、アリールアルキル基、特にベンジル及びフェニルエチル、及びトルイル及び

キシリル基から選択可能である。

【0037】

本発明において使用される重縮合物は、特に有機または無機の塩基で中和された後に化粧品として許容される媒体中に可溶、あるいはこの媒体中の分散物を形成可能である。一般的に、この場合は、分散物は少なくとも0.05%の界面活性剤を含み、これによって重縮合物が分散物を形成し、分散物中に維持されるのである。

【0038】

本発明によれば、あらゆるタイプの界面活性剤が前記分散物には使用可能であるが、非イオン性の界面活性剤であることが好ましい。分散物中の重縮合物の平均径は、好ましくは0.1から1ミクロンである。

【0039】

本発明の組成物には、少なくとも一のポリウレタン及び／またはポリウレア鎖を含む重縮合物が、組成物全重量に対して0.1から20重量%、望ましくは1から15重量%、さらに望ましくはこの重縮合物が2から8重量%含まれる。

【0040】

本発明が特に目的とするシリコーンは、欧州特許公報0,756,860号、国際特許出願公報98/20833号及び、願番が97/16507号である本出願人による仏国特許出願公報に記載のものである。

【0041】

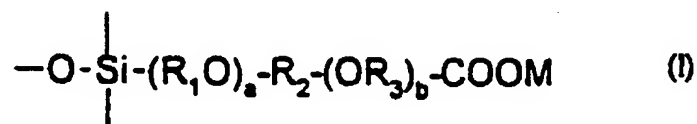
本発明の目的のためには、シリコーンなる語は、直鎖状または環状、分枝状または架橋構造のあらゆるオルガノシリコンポリマーまたはオリゴマーであり、多様な分子量を有し、好適に官能化されたシランの重合化及び／または重縮合によって得られるものであって、本質的に、ケイ素原子が酸素原子によって結合してシロキサン結合 Si-O-Si を形成してなる主単位の反復からなり、任意に置換されてなる炭化水素ベースの基が、炭素原子から直接前記ケイ素原子に結合してなるものを意味することとする。最も一般的な炭化水素ベースの基はアルキル基、特に $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルキル基及び、特にメチル、フルオロアルキル基、及びアリール基及び特にフェニル基である。

【0042】

本発明による組成物の第一の態様によれば、少なくとも一のカルボキシル基を含むシリコーンは、式Iに相当する少なくとも一の単位を含むオルガノシロキサンである。

【0043】

【化6】



【0044】

式中、

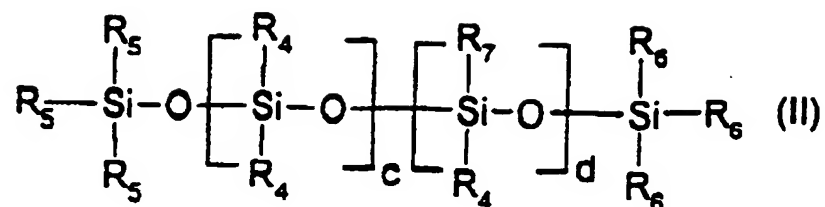
- ・ R₁及びR₃が、個別に2から20の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキレン基を示し、
- ・ R₂が炭素原子1から50を有し、任意に水酸基を含む直鎖または分枝状のアルキレン基を示し、
- ・ aは0または1を表し、
- ・ bは0から200の数であり、
- ・ Mは水素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、NH₄及び第四級アンモニウム基、例えば、特にモノ-、ジ-、トリ-またはテトラ（C₁—C₄アルキル）アンモニウム基を含む群より選択される。

【0045】

例えば、式IIに相当するカルボキシル基を含むオルガノシロキサンが使用可能である。

【0046】

【化7】



【0047】

式中、

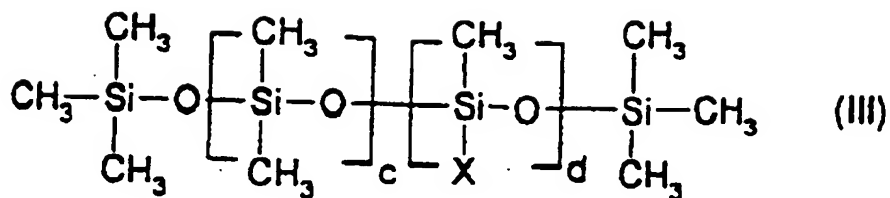
- ・ R_4 基は同一でも相違し、直鎖又は分枝状の C_1-C_{22} アルキル基、 C_1-C_{22} アルコキシ基及びフェニル基より選択され、
- ・ R_5 、 R_6 及び R_7 基は同一又は相違し、直鎖又は分枝状の C_1-C_{22} アルキル基、 C_1-C_{22} アルコキシ基、フェニルベースの基及び $(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$ 基より選択されるが、 R_5 、 R_6 または R_7 基の少なくとも一が $(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$ 基であるとの制限を付けることとし、
- ・ R_1 、 R_2 、 R_3 基、 a 、 b 及び M は式Iと同様の意味を有し、
- ・ c 及び b は0から1000の数であり、 $c+b$ の計が2から1000であることが好ましい。

【0048】

式IIのシリコーンの中で、好ましい化合物は、式IIIを満たすものであり、式中 X は $(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$ 基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 基、 a 、 b 及び M は式I及びIIと同様の意味を有する。

【0049】

【化8】



【0050】

式IIIに相当する化合物としては、例えば、Wacker社よりOil M 642、SLM 23 000/1またはSLM 23 000/2の商品名で市販のもの、あるいはGeneral Electric社により176-12057の商品名で市販のもの、あるいはOSI社よりFZ 3703の商品名で市販のもの、あるいはToray Silicone社によりBY 16 880の商品名で市販のものを使用することができる。

【0051】

本発明による組成物の第二の態様によれば、シリコーンは、鎖上、鎖内、並びに、任意にその少なくとも一の末端で、少なくとも一のカルボキシル基を含む少なくとも一の炭化水素ベースの基によりグラフト化されてなる式 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-$)_nに相当する主シリコーン鎖によって形成可能である。

【0052】

少なくとも一のカルボキシル基を含む前記炭化水素ベースの基の性質及び/または量は、相当するシリコーン誘導体が、アルカリ性化剤を用いるアニオン性の基の任意の中和の後に、水溶性または水中分散可能となるように選択される。

【0053】

これら特定のシリコーン誘導体は、既存の市販製品あるいは当業者に既知のあらゆる方法で得られるものであってよく、特に、(i) 一以上のこれらのケイ素原子において適切に官能化された出発シリコーンと、(ii) 前記シリコーンが担持する官能基と反応しうる官能基によって、其れ自体が適切に官能化されたアニオン性化合物とを反応させ、共有結合を形成させることによって得られ、こうした反応の標準的な例は、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 基とビニル基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ との間のヒドロシリル化反応、あるいはまたチオ官能基 $-\text{SH}$ と、この同じビニル基との反応であ

る。

【0054】

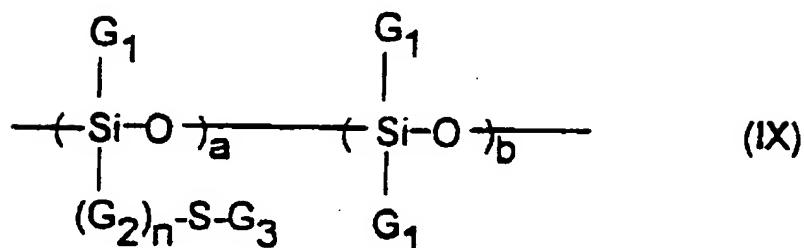
主鎖が、鎖上で、鎖内、並びに任意にその少なくとも一の末端で、少なくとも一のカルボキシル基を含む少なくとも一の炭化水素ベースの基によりグラフト化されて成る、本発明の実施に好適なシリコン誘導体の例は、その特定の調製方法と共に、特に欧州特許出願公開0,582,152号及び国際特許出願公開93/23009号に記載されている。

【0055】

本発明の実施に特に好適なシリコン誘導体は、構造中に下記の単位を含むものである。

【0056】

【化9】



【0057】

式中、 G_1 は水素、または $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ アルキル基あるいはフェニル基を表し、 G_2 は $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ アルキレン基を表し； G_3 はエチレン不飽和を含む少なくとも一のアニオン性モノマーの（単独）重合により生じるアニオン性ポリマー残基を表し； n は0または1； a は1から50の整数；及び b は10から350の整数である。

【0058】

好ましくは、上記式（IX）は、以下の少なくとも一、一層好ましくは全てを備えている。

- ・ G_1 はアルキル基、好ましくはメチル基であり、

- ・ n が 0 でなく、G₂ は C₁ - C₃ の二価の基、好ましくはプロピレン基を表し
- ・ G₃ は不飽和カルボン酸タイプの少なくとも一のモノマー、好ましくはアクリル酸及び／またはメタクリル酸の（単独）重合により生じるポリマー基を表す。

【0059】

最終ポリマー中のカルボキシラート基の量は、好ましくはポリマー 200g 毎にカルボキシラート 1mol からポリマー 5000g 毎にカルボキシラート 1mol である。

【0060】

好ましくは、シリコーンポリマーの数平均分子量は、およそ 10,000 から 1,000,000、更に好ましくは、およそ 10,000 から 100,000 である。

【0061】

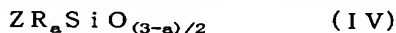
本発明の実施に特に好適なシリコーン誘導体の例は、特に、3M 社より Silicone "Plus" Polymer VS 80 の商品名で市販のものである。これらの製品は、チオプロピレンタイプの結合鎖を経て、ポリアクリル（メタクリル）酸タイプ及びポリブチルアクリラート（メタクリラート）エステルタイプの混合ポリマー単位によってグラフト化されてなるポリジメチルシロキサン（PDMSs）に相当する。これらの製品は、一方のチオプロピル基で予め官能化されたポリジメチルシロキサンタイプのシリコーンと、他方のアクリル（メタクリル）酸とブチルアクリラート（メタクリラート）からなるモノマー混合物とのラジカル共重合によって従来通りに得ることができる。

【0062】

本発明の実施に得に好適な他のシリコーンは、カルボン酸またはその塩、アミド及びエステルから選択される同一又は相違する少なくとも二の基を有する少なくとも一の置換基を有し、前記少なくとも二の基のうち、少なくとも一はカルボン酸またはその塩である。

【0063】

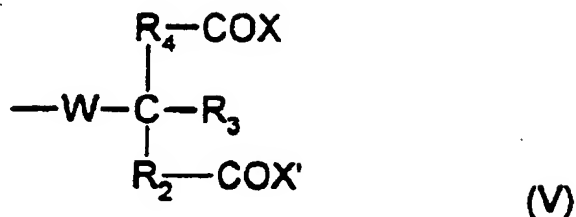
これらのシリコーンは、式 I V の少なくとも一の単位を含むことが好ましい。



式中、Zは下記の式Vに相当する。

【0064】

【化10】



【0065】

式中、

- ・W、R₂及びR₄は、同一でも相違してもよく、共有結合及び水酸基を担持可能な1から6の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキレン基から選択され、
- ・R₃は水素原子、直鎖又は分枝状のC₁-C₆アルキル基を示し、
- ・X及びX'は、同一でも相違してもよく、OM、NR₅R₆及びOR₇より選択され、
- ・Mは水素原子、アルカリ金属（例えばNa⁺、K⁺）、NH₄⁺を示し、該アンモニウム基が、リジン、アルギニン、サルコシン、オルニチンまたはシトルリン等の塩基性アミノ酸、及びモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グルカミン、N-メチルグルカミン及び3-アミノ-1, 2-プロパンジオール等のアミノアルコールを含む群より選択される残基を含み、
- ・R₅及びR₆は同一でも相違してもよく、水素原子及び直鎖または分枝状のC₁-C₆アルキルを含む群より選択され、あるいはまたR₅及びR₆が共に5または6員の複素環、例えばモルホリンを形成可能であり、
- ・R₇は直鎖又は分枝状のC₁-C₃₀アルキル基から選択され、
- ・X及びX'の基の少なくとも一がOMを示す。

【0066】

式IV中では、R基は同一でも相違してもよく、アルキル基、特にC₁-C₁₀ア

ルキル基、特にメチル、フルオロアルキル基、特に C_1-C_{10} フルオロアルキル基、 C_6-C_{12} のアリール基、特にフェニルを含む群より選択され；aが0、1または2、好ましくは0または2から選択される。

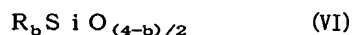
【0067】

好ましくは、用いられるシリコーンが一般式IVの少なくとも一の単位を含み、これが下記の条件の少なくとも一、好ましくは全てを満たす。

- ・Wは共有結合を示し、
- ・ R_3 は水素原子を示し、
- ・Rはメチル基を示し、
- ・X及びX'はOM及び NR_5R_6 から選択され、
- ・ R_2 及び R_4 は同一又は相違し、共有結合及びメチル基から選択される。

【0068】

シリコーンの他の単位は、好ましくは式VI：



のものから選択され、式中、Rは式IVにおける意味と同様の意味を有し、bは0、1、2または3、好ましくは2または3である。

【0069】

式IVの少なくとも一の単位を含むシリコーンは、特に米国特許公報4,931,062号に記載されている。こうしたシリコーンは、例えば、Wacker社によりSLM 23 105の商品名で、またBASF社によりDensodrin OFの商品名で市販されている。

【0070】

組成物全重量に対するシリコーンまたはシリコーン混合物の相対重量割合は、0.01から20%、望ましくは0.01から10%、一層望ましくは0.05から5%である。

【0071】

本発明による組成物は、ローションまたはゲルの形態をとりうる。これは噴霧によって、ポンプディスペンサーボトルまたはエアゾルから適用可能である。

【0072】

エアロゾル形態の実装は、使用者にとって特に実用的であり、困難を伴わずに製品のかなり均一な分配が得られる。しかしながら、このタイプの実装は、環境にとって有害な揮発性有機化合物（VOCs）の放出を生じるという欠点を有する。これは特に、組成物の製造のために使用される溶媒及び選択される推進ガスの量から生じる問題である。最も有利なのは、放出される揮発性有機化合物の量が一層少量の、エアロゾル形態に実装された化粧品組成物の調製である。

【0073】

エアロゾル装置を用いて得られるスプレーの品質、即ち、本質的にはノズル出口での液滴の分散は、使用する組成物の化学構造に大きく依存する。最も有利なのは、最適なスプレー品質を生み出す化粧品組成物の調製である。

【0074】

組成物全重量に対して、有機溶媒7.5から70%を、更に望ましくは10から50%、更に望ましくは10から25%を使用する。

【0075】

本発明によれば、有機溶媒は特に、 C_1 から C_4 低級アルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセタート、ブチルアセタート、エチルアセタート、ジメトキシエタン及びジエトキシエタン、及びこれらの混合物を含む群より選択される。エタノールが好ましく使用される。

【0076】

本発明による組成物の有利な実施態様によれば、これは組成物全重量に対して15から85%、好ましくは25から60%、より望ましくは30から50%の推進ガスを含む。

【0077】

本発明によれば、組成物中に可溶または不溶な気体、例えばジメチルエーテル、フッ化または非フッ化炭化水素、通常の液化ガスまたはこれら推進ガスの混合物が推進ガスとして好ましく使用される。更に望ましくは、ジメチルエーテルが使用される。

【0078】

望ましくは、様々な成分の濃度及び性質は、揮発性有機化合物（VOCs）の含量を減少させるように選択される。

【0079】

本発明による組成物は、特に脂肪物質、増粘剤、柔軟剤、起泡防止剤、保湿剤、制汗剤、塩基性化剤、染料、顔料、香料、保存料、界面活性剤、炭化水素ベースのポリマー、上記以外の付加的な揮発性又は不揮発性のシリコン、タンパク質及びビタミンから選択される従来の化粧品添加剤を更に含有可能である。

【0080】

特に、該組成物に他の固定化ポリマー、例えば非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の固定化ポリマーを加えることが望ましい。

【0081】

以下の、本発明の組成物の望ましい実施態様を構成する非限定的実施例を参照することにより、本発明のよりよい理解が得られる。

【0082】

【実施例】

本発明による下記の髪用組成物を調製した。パーセンテージは相対重量%を表す。

・乳酸／エチレングリコールP（PMIS-EG）-ジメチロールプロパン酸（DMPA）-イソホロン-ジイソシアナートポリエステル重縮合物	4 g
・Silicone "Plus" Polymer VS 80	0.2 %
・アミノメチルプロパノール	中和に要する量
・エタノール	15 g
・ジメチルエーテル	35 g
・脱イオン水	100 gまでの残量

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/FR 99/01993

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 41 326 A (BASF) 7 May 1997 (1997-05-07) cited in the application claims 1-7,15	1-10,23

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9820833 A	22-05-1998	FR 2755608 A AU 4952197 A EP 0948310 A	15-05-1998 03-06-1998 13-10-1999
EP 838211 A	29-04-1998	BR 9704732 A CA 2214060 A	29-12-1998 20-03-1998
US 5626840 A	06-05-1997	CA 2120644 A,C DE 69401230 D DE 69401230 T EP 0619111 A JP 6321741 A	07-10-1994 06-02-1997 24-04-1997 12-10-1994 22-11-1994
DE 4241118 A	09-06-1994	CA 2148805 A DE 59307584 D WO 9413724 A EP 0672076 A ES 2108415 T JP 8504454 T	23-06-1994 27-11-1997 23-06-1994 20-09-1995 16-12-1997 14-05-1996
DE 19541326 A	07-05-1997	WO 9717386 A EP 0859804 A	15-05-1997 26-08-1998

Form PCT45A/216 (patent family members) (July 1992)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4C083 AB052 AC102 AC172 AC542
AD071 AD072 AD091 AD092
AD111 AD151 AD152 AD161
AD411 AD611 BB01 BB11
BB21 BB32 BB33 BB34 BB35
BB36 BB41 BB43 BB49 BB53
CC32 DD08 EE06 EE07 EE28